

Prepn. of L-menthone from L-menthol - by catalytic dehydrogenation, giving small amts. of by-prods.**Publication number:** DE4236111**Publication date:** 1994-04-28**Inventor:** SCHAEFER MARTIN DR (DE); GOEBEL GERD DR (DE)**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)**Classification:****- International:** C07C45/00; C07C49/407; C07C45/00; C07C49/00; (IPC1-7): C07C49/407; C07C45/29**- european:** C07C45/00D; C07C49/407**Application number:** DE19924236111 19921026**Priority number(s):** DE19924236111 19921026[Report a data error here](#)**Abstract of DE4236111**

L-Menthone (I) is prepnd. from L-menthol (II) by dehydrogenation at 180-250 deg.C in presence of a dehydrogenation catalyst. USE/ADVANTAGE - (I) is a perfume and flavouring. The selectivity is controlled to give smaller amts. of by-prods., and the scent of (I) is not affected by impurities. In an example, 136g of L-menthol was fed at 220 deg.C and (i) 1000 mbars or (ii) 20 mbars, through a Cu/Zn catalyst in a tubular reactor, with removal of H₂ by purging with N₂ at a GHsV of 250/h. The feed rate of (II) was (i) 0.97/h, or (ii) 1.02/h. Compsn. of the prod. was: L-menthone, (i) 51.5%, (ii) 63.0%; iso-menthone, (i) 29.9%, (ii) 21.5%; neo-menthol, (i) 4.0%, (ii) 0.7%; (II) (i) 8.1%, (ii) 10.6%; iso-menthol, (i) 0.6%, (ii); thymol, (i) 5.8%, (ii) 3.6%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 36 111 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C 07 C 49/407
C 07 C 45/29

⑯ Aktenzeichen: P 42 36 111.7
⑯ Anmeldetag: 26. 10. 92
⑯ Offenlegungstag: 28. 4. 94

DE 42 36 111 A 1

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Schäfer, Martin, Dr., 4150 Krefeld, DE; Göbel, Gerd, Dr., 5000 Köln, DE

⑮ Verfahren zur Herstellung von L-Menthon
⑯ Durch katalytische Dehydrierung von L-Menthol in einem Temperaturbereich von 180 bis 250°C lässt sich die Selektivität der Bildung von L-Menthon in Richtung auf einen verringerten Anteil an Nebenprodukten steuern. Dabei ist es besonders bevorzugt, die Reaktion in Abwesenheit eines Lösungsmittels in Gegenwart eines heterogenen Dehydrierungskatalysators in einem Festbettreaktor durchzuführen.

DE 42 36 111 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von L-Menthon durch katalytische Dehydrierung von L-Menthol. Durch die Auswahl eines speziellen Temperaturbereichs gelingt es dabei, die Selektivität der Reaktion in Richtung auf einen verringerten Anteil an Nebenprodukten zu steuern.

10 Stand der Technik

L-Menthol, der Hauptbestandteil des Pfefferminzöls, gehört zu den wichtigsten Riech- und Geschmacksstoffen. L-Menthol, üblicherweise kurz als Menthol bezeichnet, gehört zu einer Gruppe von 4 diastereomeren Mentholen, deren drei andere Formen als Isomenthol, Neomenthol und Neoisomenthol bekannt sind. Die 15 entsprechend oxidierten Diastereomeren der vier "Menthole" werden als Menthon und Isomenthon bezeichnet. Wegen seines dem L-Menthol nahestehenden, wenngleich in charakteristischer Weise abgewandelten Geruchsprofils kommt dem L-Menthon besondere Bedeutung zu. Es wird üblicherweise durch Oxidation aus L-Menthol gewonnen. Typische Oxidationsmittel sind dabei zum Beispiel Natriumchromat/Schwefelsäure (vergleiche Spec. Chem. 1987, 193 bzw. Acta Chem. Scand. B, 1979, 148), Natriumhypochlorit/Essigsäure (vergleiche J. Org. Chem. 20 1980, 2030), Ozon/Ethylacetat (vergleiche JP 82/180463), Pyridiniumchromat/Silcagel (vergleiche Tetrahedron 1979, 1789).

Die genannten oxidativen Verfahren der Herstellung von L-Menthon vermögen in ihrer Gesamtheit jedoch nicht zu befriedigen, da die dafür erforderlichen Reagenzien aus Gründen des Arbeits- bzw. Umweltschutzes zum Teil bedenklich sind und/oder die Verfahren in einem Lösungsmittel bzw. flüssigen Reaktionsmedium durchgeführt werden müssen. Es besteht daher ein Bedarf nach alternativen Herstellungsmöglichkeiten für L-Menthon.

Die katalytische Dehydrierung von Alkoholen zu Carbonylverbindungen ist dem Fachmann seit langem bekannt. Es ist gleichfalls bekannt, daß diese Reaktion relativ hohe Temperaturen erfordert und üblicherweise oberhalb von 300°C durchgeführt wird. Beispielsweise beschreibt die US 4 891 446 die katalytische Dehydrierung von aliphatischen C₉–15-Alkoholen in einem Festbettreaktor bei Temperaturen im Bereich von 375 bis 550°C an einem Cu/Zn-Katalysator zu den entsprechenden Aldehyden.

Ein Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von L-Menthol zu L-Menthon ist bislang nicht beschrieben.

Bei der Verwendung eines Riechstoffes spielt dessen Reinheit eine besondere Rolle. So ist insbesondere zu fordern, daß er einen möglichst geringen Anteil an Nebenprodukten enthält. Nur dadurch ist sichergestellt, daß die besonderen geruchlichen Eigenschaften des Riechstoffes in ausreichendem Maße zu Geltung kommen und sein Geruchsprofil möglichst wenig durch Verunreinigungen beeinträchtigt wird.

Beschreibung der Erfindung

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem in möglichst ökonomischer Weise ein nebenproduktarmes L-Menthon erhalten wird.

Angesichts des bekannten Standes der Technik war zu erwarten, daß eine katalytische Dehydrierung von L-Menthol zu L-Menthon Reaktionstemperaturen oberhalb von ca. 300°C erfordern würde. Es wurde jedoch beobachtet, daß unter diesen Bedingungen die Bildung von Nebenprodukten in einem Maße stattfindet, die nicht akzeptabel ist. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß die Reaktion bei tieferen Temperaturen, nämlich im Bereich von 180 bis 250°C, und insbesondere von 200 bis 240°C, mit der erwünschten hohen Selektivität stattfindet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von L-Menthon aus L-Menthol, wobei man L-Menthol in Gegenwart eines Dehydrierungskatalysators bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 250°C behandelt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Reaktionstemperatur im Bereich von 200 bis 240°C eingestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Apparaturen aus nahezu beliebigen Werkstoffen durchgeführt werden. Das Verfahren kann dabei sowohl batchweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Wegen der 55 Arbeitsmöglichkeit bei Normaldruck oder verminderter Druck sind Glasapparaturen technisch vorteilhaft. Besonders bevorzugt ist die kontinuierliche Arbeitsweise in einem Festbettreaktor, wie er üblicherweise für heterogen katalysierte Reaktionen verwendet wird.

Die kontinuierliche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Festbettreaktor stellt in ganz besonderem Maße sicher, daß der Anteil an Nebenprodukten gering ist. Der Grund dafür ist einerseits darin zu sehen, daß es bei dieser Arbeitsweise über die Steuerung des Volumenstroms von L-Menthol, d. h. der Durchflußgeschwindigkeit des Edukts, leicht möglich ist, die Reaktionszeit gering zu halten; andererseits garantiert die hier angewandte heterogene Katalyse, daß das Reaktionsprodukt nicht mit nennenswerten Mengen des Katalysators belastet ist.

Der Katalysator, der in der Reaktionszone des Festbettreaktors eingesetzt wird, liegt in Form fester Partikel vor (heterogener Katalysator). Die Partikel können dabei die unterschiedlichsten Größen und Formen aufweisen, z. B. Tabletten, Klumpen, Zylinder, Stangen, Ringe. Die Größe der Partikel ist an sich nicht kritisch. Üblicherweise wird sie jedoch den jeweils vorliegenden Reaktordimensionen derart angepaßt, daß flüssige Phase und Trägergas die Reaktionszone ungehindert passieren können und kein unerwünschter Druckabfall in

DE 42 36 111 A1

diesem Bereich auftritt. Typische geeignete Partikelgrößen reichen von einem mittleren Durchmesser von ca. 1 Millimeter bis ca. 10 Millimeter, obwohl auch größere bzw. kleinere Teilchengrößen nicht ausgeschlossen sind.

Eine typische Laborapparatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt einen Festbettreaktor aus einem Glas-Doppelmantelrohr. Das innere Rohr enthält den heterogenen Dehydrierungskatalysator und dient als Reaktionszone; der Mantelzwischenraum dient der Beheizung mit einem flüssigen Medium. Das Edukt läßt sich kontinuierlich mittels einer regelbaren Kolbenmembranpumpe über beheizbare Zuleitungen zuführen. Der im Zuge der Reaktion gebildete Wasserstoff läßt sich z. B. dadurch entfernen, daß man den Reaktor im Gleichstrom mit einem inertnen Trägergas, z. B. Stickstoff, spült. Die gebildeten Reaktionsprodukte lassen sich nach dem Verlassen des Reaktors z. B. in einer nachgeschalteten Kühlfalle ausfrieren.

Die am Beispiel einer Laborapparatur geschilderte typische technische Ausrüstung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich ohne weiteres auf entsprechend größer dimensionierte Technikums- bzw. Produktionsapparaturen übertragen. Es lassen sich dazu im Prinzip alle technisch üblichen Rohr- bzw. Rohrbündelreaktoren verwenden.

Menthol kann im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem inertnen Lösungsmittel enthalten sein, z. B. einem linearen oder cyclischen Kohlenwasserstoff. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die katalytische Dehydrierung jedoch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt.

Die Wahl des Dehydrierungskatalysators unterliegt an sich keinen besonderen Beschränkungen. Aus praktischen Gesichtspunkten empfiehlt es sich daher, handelsübliche Dehydrierungskatalysatoren einzusetzen. Diese liegen üblicherweise in stückiger Form, z. B. als Tabletten vor. Es kann jedoch auch gewünscht sein, speziell dafür entwickelte Dehydrierungskatalysatoren einzusetzen.

Um den Anteil an einer weitergehenden Dehydrierung zu dem Phenolderivat Thymol weitgehend zu vermeiden, hat es sich bei der kontinuierlichen Arbeitsweise in einem Festbettreaktor als günstig herausgestellt, den Volumenstrom des Eduktes auf LHSV-Werte einzustellen, die im Bereich von 0,3 bis 3,0 h^{-1} , insbesondere 0,6 bis 1,2 h^{-1} liegen. Bei LHSV-Werten deutlich unterhalb von 0,8 h^{-1} hat sich gezeigt, daß der Gehalt der Reaktionsmischung an unerwünschtem Thymol, das nach Thymian riecht und einen brennenden Geschmack aufweist, deutlich zunimmt. Unter LHSV-Wert ("liquid hourly space velocity") ist dabei wie in der Literatur üblich der Volumenstrom der Flüssigkeit — bezogen auf das Volumen des festen Katalysators — zu verstehen.

Der Volumenstrom des inertnen Trägergases, das wie bereits gesagt dazu dient, den im Zuge der Reaktion gebildeten Wasserstoff aus dem Festbettreaktor zu entfernen, wird im Rahmen dieser Erfindung üblicherweise auf GHSV-Werte im Bereich von 200—1000 h^{-1} , vorzugsweise 250 bis 500 h^{-1} eingestellt. Unter GHSV-Wert ("gaseous hourly space velocity") ist dabei wie in der Literatur üblich der Volumenstrom des Trägergases — bezogen auf das Volumen des festen Katalysators — zu verstehen.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß die Ausbeute an L-Menthon deutlich zunimmt, wenn die katalytische Dehydrierung bei verminderter Druck durchgeführt wird. Besonders bevorzugt sind dabei Drucke im Bereich von 0,1 bis 100 mbar, insbesondere 1 bis 50 mbar.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Beispiele

1. Allgemeines

1.1. Abkürzungen, Erläuterungen

In den Kopfzeilen der Tabellen 1 bis 3 sind die erfindungsgemäßen Beispiele mit B1 bis B15, die Vergleiche mit V1 bis V6 kenntlich gemacht.

In Tabellen 1 bis 3 beziehen sich die Ausbeuteangaben jeweils auf die gaschromatographisch ermittelten Flächenprozente. Ferner bedeuten:

- 1) LHSV = Volumenstrom Flüssigkeit — bezogen auf das Volumen des Katalysators — pro Stunde
- 2) GHSV = Volumenstrom des Trägergases — bezogen auf das Volumen des Katalysators — pro Stunde.

1.2. Verwendete Substanzen und Katalysatoren

L-Menthol: Handelsübliches L-Menthol (Fa. Haarmann & Reimer)

A: Cu/Zn-Katalysator (Betriebskontakt der Fa. Henkel)

45

B: Cu-Chromit-Katalysator (Fa. Engelhard; Typ "CU-0203 T")

55

C: Cu-Chromit-Katalysator (Fa. Engelhard; Typ "Cu-1808 T")

2. Ausführungsbeispiele

2.1. Versuchsbeschreibung

Die nachfolgend beschriebenen Versuche und Vergleichsversuche wurden in einem Festbettreaktor aus einem Glas-Doppelmantelrohr durchgeführt. Das innere Rohr hatte dabei bei einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von ca. 28 mm ein Volumen von etwa 180 ml. Der heterogene Katalysator wurde in Form von Tabletten der Größe 4 x 4 mm in einer Menge von 160 g in das innere Rohr des Reaktors, das als Reaktionszone diente, eingefüllt. Der Mantelzwischenraum des Reaktors wurde zwecks Beheizung auf die jeweils gewünschte Temperatur mit einem Wärmeträgeröl durchströmt. Das Edukt wurde in einer Menge von 136 g über beheizba-

DE 42 36 111 A1

re Zuleitungen mittels einer regelbaren Kolbenmembranpumpe in den Reaktor eindosiert. Der im Zuge der Reaktion gebildete Wasserstoff wurde durch Spülen des Reaktors mit Stickstoff als inertem Trägergas entfernt. Das Produktgemisch wurde nach dem Verlassen des Reaktors in einer nachgeschalteten Kühlfalle ausgefroren und anschließend gaschromatographisch analysiert.

5 Bei den einzelnen Versuchen wurden die Temperatur, der Druck, sowie der Volumenstrom der Flüssigkeit (LHSV) und der Volumenstrom des Trägergases (GHSV) variiert. Die entsprechenden Werte dieser Versuchsparameter gehen aus den Tabellen 1 bis 3 hervor.

In den Versuchen V1 bis V6 wurde als Edukt Octanol-1, ein linearer Alkohol, eingesetzt. In den erfindungsgemäßen Beispielen B1 bis B15 wurde als Edukt L-Menthol eingesetzt.

10

2.2. Ergebnisse

15 Die Ergebnisse von Versuchen zur katalytischen Dehydrierung von Fettalkoholen lassen sich exemplarisch am Beispiel des Octanol-1 belegen. Die Ergebnisse dieser Dehydrierungsversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß die Dehydrierung einfacher Alkohole erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 300°C mit befriedigenden Umsätzen gelingt.

20 Die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Dabei wird deutlich, daß die Dehydrierung von L-Menthol zu L-Menthon in den erfindungsgemäß angegebenen kritischen Temperaturbereichen mit guter Ausbeute und einer tolerierbaren Menge an Nebenprodukten gelingt.

Tabelle 1: Dehydrierung von Octanol-1^{a)}

	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Katalysator	B	B	B	B	C	C
Temperatur (°C)	200	270	295	315	270	295
Druck (mbar)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
LHSV (h ⁻¹)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
GHSV (h ⁻¹)	500	500	500	500	500	500
Octanol-1	69,0	25,7	5,1	11,2	29,3	18,0
Octanol-1	27,0	55,7	74,0	74,8	68,4	80,0

45 a) Die Angaben über die Produkt-Zusammensetzung wurden gaschromatographisch ermittelt (Flächen-%)

50

55

60

65

Tabelle 2: Dehydrierung von L-Menthol^{a)}

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Katalysator	A	A	A	A	A	A	A
Temperatur (°C)	220	240	220	220	220	220	190
Druck (mbar)	1000	1000	480	20	20	30	600
LHSV (h ⁻¹)	0,97	1,86	1,2	1,02	0,71	0,51	1,0
GHSV (h ⁻¹)	250	250	250	250	250	250	250
L-Menthon	51,5	46,7	54,2	63,0	73,1	65,6	47,4
iso-Menthon	29,9	26,8	28,0	21,5	19,9	18,1	24,2
neo-Menthol	4,0	6,6	4,7	0,7	0,6	0,3	8,6
L-Menthol	8,1	12,2	8,9	10,6	2,1	4,6	15,6
neo-iso-Menthol	-	0,5	0,3	-	-	-	0,5
iso-Menthol	0,6	2,7	1,6	-	-	-	2,7
Thymol	5,8	4,5	2,2	3,6	2,5	9,1	2,5

a) Die Angaben über die Produkt-Zusammensetzung wurden gaschromatographisch
ermittelt (Flächen-%)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3: Dehydrierung von L-Menthol

	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15
Katalysator	B	B	B	B	B	C	C	C
Temperatur (°C)	200	220	220	240	240	220	220	240
Druck (mbar)	100	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
LHSV (h ⁻¹)	0,61	1,0	0,64	1,2	1,86	0,96	0,52	0,93
GHSV (h ⁻¹)	250	250	250	250	250	250	250	250
L-Menthon	45,1	45,9	42,5	42,2	46,4	48,5	49,5	48,3
iso-Menthon	25,4	26,5	24,8	25,3	26,9	27,4	28,6	28,5
neo-Menthol	7,7	6,1	5,0	4,3	5,4	6,4	4,7	4,2
L-Menthol	13,8	10,9	8,9	7,6	9,9	12,4	8,4	7,6
neo-iso-Menthol	0,6	10,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4
iso-Menthol	2,8	2,4	2,0	1,8	2,2	2,3	1,8	1,7
Thymol	4,7	7,5	16,2	18,2	8,8	2,6	7,1	9,1

a) Die Angaben über die Produkt-Zusammensetzung wurden gaschromatographisch ermittelt (Flächen-%)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von L-Menthon aus L-Menthol, wobei L-Menthol in Gegenwart eines Dehydrierungskatalysators bei erhöhter Temperatur behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dehydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 250°C durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Reaktionstemperatur im Bereich von 200 bis 240°C einstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man die Dehydrierung von L-Menthol in einem kontinuierlichen Prozeß in einem Festbettreaktor durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man die Dehydrierung in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man den Volumenstrom des L-Menthols — bezogen auf das Volumen des Dehydrierungskatalysators — (LHSV-Wert) im Bereich von 0,3 bis 3,0 h⁻¹ einstellt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei man die Reaktion bei verminderter Druck, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 100 mbar, durchführt.